

強磁性形状記憶合金スパッタ膜における磁気構造相変態の評価

Magnetostuctural Phase Transitions of Ferromagnetic Shape Memory Alloy Sputtered Films

東北大・多元研 大塚 誠, 東北大・金研 小山 佳一

M. Ohtsuka¹, K. Koyama²

¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

強磁性形状記憶合金は、強磁性と形状記憶効果の2つの機能を併せ持つ多機能材料である。Ni-Ti 系合金など従来の形状記憶合金では、温度変化や応力誘起によりマルテンサイト変態（熱弾性型マルテンサイト変態）が生じる。また、マルテンサイト相（M相）では応力誘起による双晶バリエーションの再配列に伴いひずみを生じ、加熱時の逆変態により元の形状へと回復する。これに対して、強磁性形状記憶合金では、これら従来の温度や応力だけでなく磁場によりマルテンサイト変態（磁気弾性型マルテンサイト変態）が誘起されることや、M相の双晶バリエーションが磁場により再配列することが報告されている [1]。実際に、M相において高い結晶磁気異方性エネルギーを示す Ni_2MnGa 強磁性形状記憶合金では、磁場印加により双晶バリエーションの再配列が生じ、単結晶合金において 10 % 以上もの巨大な磁場誘起ひずみが現れることが報告されている [2]。そこで、強磁性形状記憶合金は高速応答型の磁場駆動アクチュエータデバイスとしての応用が期待される。

双晶バリエーションの再配列により得られる巨大な磁場誘起ひずみは、M相の結晶構造の異方性（格子定数の差）より決定され、このひずみを得るには単結晶試料を用いる必要があり、M相の結晶磁気異方性エネルギーを駆動力とするため数 MPa 程度の応力しか発生せず、高出力を得ることに限界がある。一方、マルテンサイト変態温度の移動に伴う磁気ひずみは、安価な多結晶試料でも得ることができ、様々な形状変化（膨張、収縮、曲げ、ねじれなど）が可能であり、大きな応力を得ることができる。

本研究グループらは、これまでに強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa スパッタ膜において組織制御により多結晶バルク材で問題視された脆性を改善し、拘束条件下での熱処理により温度、磁場の変化に伴うマルテンサイト変態に起因した1方向および2方向の形状記憶効果を確認した [3-6]。しかし、マルテンサイト変態に伴う形状記憶効果を磁場で誘起するには、5 T 程度の強磁場が必要となり、強磁性形状記憶合金を磁場駆動アクチュエータデバイスなどに実用化するには 1 T 以下の低磁場で磁場誘起マルテンサイト変態を示す材料の開発が必要である。

また、研究協力者である貝沼らの研究グループでは、ここ数年来 Ni_2MnGa 合金以外の強磁性形状記憶合金の探索を行い、新しい数多くの合金系（Ni-Co-Al [7]、Ni-Co-Ga [8]、Ni-Mn-Al [9]、Ni-Fe-Ga [10]、Cu-Mn-Ga

[11] など）を開発した。最近見出された Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 系強磁性形状記憶合金では、強磁性オーステナイト相（A相）からフェリ磁性もしくは反強磁性（弱磁性）M相へと変態する非常に興味ある現象を確認した [12]。また、 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ 強磁性形状記憶合金バルク材において強磁性 A相と弱磁性 M相間で 7 T の磁場印加によりマルテンサイト変態温度が 50 K 程度低下することを報告した [13]。このことは、磁場印加により弱磁性 M相は強磁性 A相に逆変態（メタ磁性相転移）することを示唆している。メタ磁性相転移と熱弾性型マルテンサイト変態の両方を具備した Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 系合金では、Fig. 1 の模式図に示すように、加熱による逆変態を利用した従来の形状記憶効果と同様に、磁場印加による逆変態を利用した形状記憶効果、すなわち“メタ磁性形状記憶効果”が得られるはずである。実際に Co を添加した Ni-Mn-In 系合金単結晶において約 3 % の磁場誘起形状記憶効果を報告している [14]。また、Co を添加した Ni-Mn-Sn 系合金多結晶において 1.3 % の磁場誘起形状回復ひずみを確認した [15]。

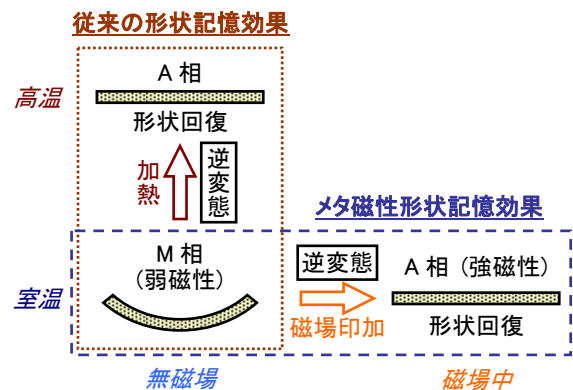


Fig. 1 Metamagnetic shape memory effect.

昨年度は、Ni-Mn-Ga 系合金スパッタ膜における磁気構造相変態について最大 5 T の強磁場中で X 線回折装置を行った [16]。本年度は、実用的な低磁場で動作する強磁性形状記憶合金膜を開発するために、磁気変態と構造相変態（マルテンサイト変態）を同時に起こす Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}$) 系強磁性形状記憶合金に注目し、本合金スパッタ膜を作製し、その磁気構造相変態について調査することを目的とする。

2. 実験方法

Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}$) 系合金膜は、高周波 (RF) マ

グネトロンスパッタ装置を用いて、基板温度を 323 K 一定(水冷状態)として、スパッタ電力 (W_{RF}) 50, 200, あるいは、400 W 一定として、ポリビニルアルコール (PVA) およびアルミナ (Al_2O_3) 基板上に約 1 μm の膜厚まで作製された。ターゲットには、貝沼らにより既にメタ磁性形状記憶効果が確認されている化学組成 (あるいはその近傍) である $Ni_{45}Mn_{40}In_{15}$ あるいは $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ 合金を用いた。

PVA 基板上に作製されたスパッタ膜は基板から剥離した後、また、 Al_2O_3 基板上のものは基板と一緒に、 2×10^{-4} Pa 程度の真空度において熱処理を施し、室温まで炉冷した。熱処理条件は、保持時間を 3.6 あるいは 36 ks 間一定として熱処理温度を 873 ~ 1273 K と変化させた。

スパッタ膜の組成分析には ICP 発光分光分析装置を、構造解析には X 線回折装置 (XRD) を、磁化測定には SQUID 磁化測定装置を用いた。また、得られた熱処理膜に対して、磁場により誘起されるマルテンサイト変態に伴う構造変化 (磁場誘起構造相変態) を最大 5 T の磁場を発生できるスプリット型無冷媒超伝導磁石を組み込んだ強磁場 X 線回折装置 (HF-XRD, 5T-CSSM) を用いて評価した。

3. 実験結果

3-1. Ni-Mn-X ($X = In, Sn$) 系合金スパッタ膜の組成

得られた Ni-Mn-In および Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜の組成を表 1 に示す。これより、Ni-Mn-In 合金スパッタ膜の Ni 含有量は、ターゲット組成よりも大きな値を示し、Ni および In 含有量はスパッタ電力の増加に伴い増大し、Mn 含有量は減少した。一方、Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜の Ni および Mn 含有量はスパッタ電力の増加に伴い減少し、Sn 含有量は増大した。そこで、Ni-Mn-X ($X = In, Sn$) 系合金スパッタ膜の組成はスパッタ電力を変化させることにより制御できることがわかった。

Table 1 Composition of the Ni-Mn-In and Ni-Co-Mn-Sn sputtered films.

Target composition	W_{RF}/W	Film composition
$Ni_{45}Mn_{40}In_{15}$	50	$Ni_{45.2}Mn_{42.9}In_{11.9}$
	200	$Ni_{48.3}Mn_{39.5}In_{12.2}$
	400	$Ni_{48.3}Mn_{39.6}In_{12.3}$
$Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$	50	$Ni_{44.7}Co_{7.4}Mn_{39.1}Sn_{8.8}$
	200	$Ni_{44.1}Co_{7.4}Mn_{38.5}Sn_{10.0}$
	400	$Ni_{43.8}Co_{7.2}Mn_{38.6}Sn_{10.4}$

3-2. Ni-Mn-X ($X = In, Sn$) 系合金スパッタ膜の構造

Al_2O_3 基板上に成膜された Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜の室温における XRD 図形の一例を理論計算により得られた Al_2O_3 の XRD 図形と共に Fig. 2 に示す。成膜したままのスパッタ膜は、スパッタ電力によらず結晶質構造を示す明瞭な回折ピークは見られず、 Al_2O_3 基板からの回折ピークのみが現れた。Ni-Mn-In 合金スパッタ膜においても同様の結果が得られた。ま

た、Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜では、973 K 以上の熱処理において結晶質構造を示す明瞭な回折ピークが 43° および 51° 付近に現れた。これまでに報告されたバルク材の結果と比較して、これらの回折ピークは Heusler 構造に起因すると考えられる。また、1073 K 以上の熱処理においてマルテンサイト構造に起因した弱い回折ピークが 42° および 44.5° 付近に現れた。これより、Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜のマルテンサイト変態開始温度 (M_s 温度) は室温近傍 (あるいはそれ以下) であると考えられる。また、Ni-Mn-In 合金スパッタ膜では、Heusler 構造に起因する回折ピークの他にマルテンサイト構造に起因した回折ピークが現れ、 M_s 温度は室温付近にあると考えられる。Ni-Mn-X ($X = In, Sn$) 系合金スパッタ膜のマルテンサイト構造の詳細については、さらなる調査が必要である。

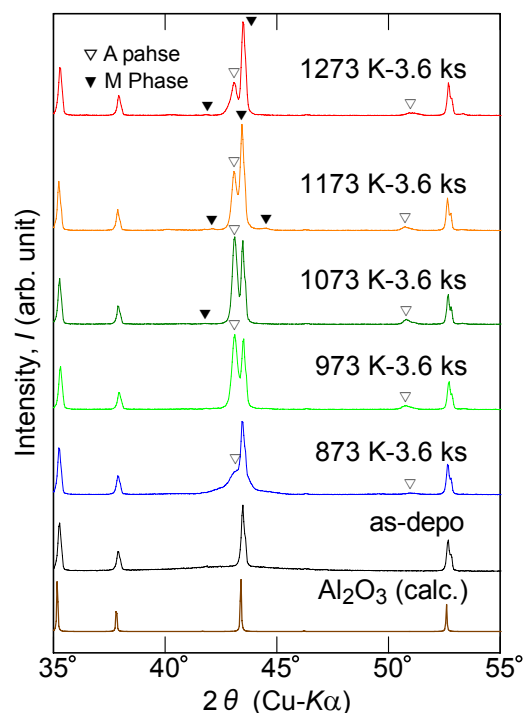


Fig. 2 Effect of heat treatment temperature on the XRD profiles of Ni-Co-Mn-Sn films ($W_{RF} = 50$ W).

3-3. Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜の磁気特性

得られた Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜のマルテンサイト変態温度およびキュリー温度を調査するために SQUID 磁化測定装置を用いて熱磁化曲線を測定した。PVA 基板上に作製された Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{RF} = 50$ W) を基板から剥離した後に 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施した試料における 0.05 T および 4 T での熱磁化曲線を Fig. 3 に示す。0.05 T の熱磁化曲線から、本熱処理膜の M_s 温度は 265 K であり、キュリー温度 (T_C) は 375 K であることが分かる。また、4 T の磁場印加に伴い M_s 温度が 10 K 程度低下していることが確認された。磁場印加に伴う M_s 温度の低下の割合は、本合金バルク材 [15] におい

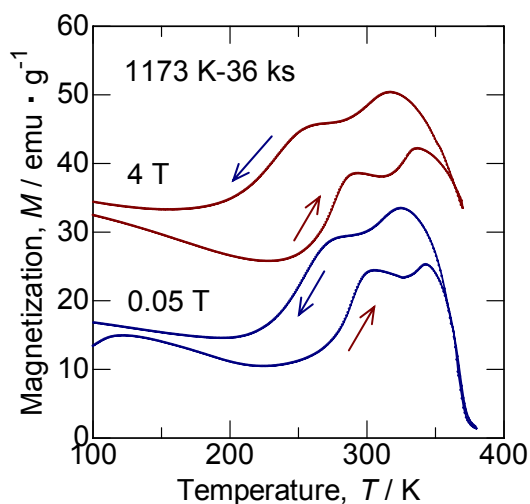


Fig. 3 Thermomagnetization curves of the Ni-Co-Mn-Sn films ($W_{\text{RF}} = 50$ W) annealed at 1173 K for 36 ks.

て報告されたものと一致した。しかし、本熱処理膜の温度ヒステリシスは 40 K 程度であり、本合金バルク材のもの [15] と比較して大きくなった。また、本熱処理膜の熱磁化曲線は多段階に変化しているため、第 2 相の存在が示唆される。本合金薄膜の組織や磁気特性に及ぼす熱処理の影響については今後詳細に調査する予定である。

3-3. Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜の温度変化に伴う構造変化

基板から剥離した Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{\text{RF}} = 50$ W) を 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施した試料について、室温から 180 K に冷却した後、310 K まで加熱した時の温度変化に伴う XRD 図形の変化の一例を Fig. 4 に示す。これより、いずれの温度においても 43° および 51° 付近に Heusler 構造に起因すると考えられる回折ピークが現れ、 42° 、 43.5° および 44.5° 付近には低温相であるマルテンサイト構造に起因する回折ピークが確認され、これらの温度範囲において (M+A) 2 相共存状態にあることが示唆された。Heusler 構造に起因する 43° の回折ピークに注目すると、室温から 180 K に冷却した場合にその強度は低下し、加熱に伴いその強度は徐々に増大することが分かった。また、マルテンサイト変態の開始・終了の温度幅を小さくするために、熱処理条件や膜組成の最適化を今後行う必要があると考えられる。

3-4. 磁場誘起マルテンサイト変態に伴う構造変化

Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜における磁場誘起構造相変態について強磁場中 XRD 装置 (HF-XRD) を用いてその場観察を行った。試料には基板から剥離した Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{\text{RF}} = 50$ W) を 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施したものを用いた。HF-XRD により得られた XRD 図形の一例を Fig. 5 に示す。XRD 測定は試料をマルテンサイト変態温度以下の

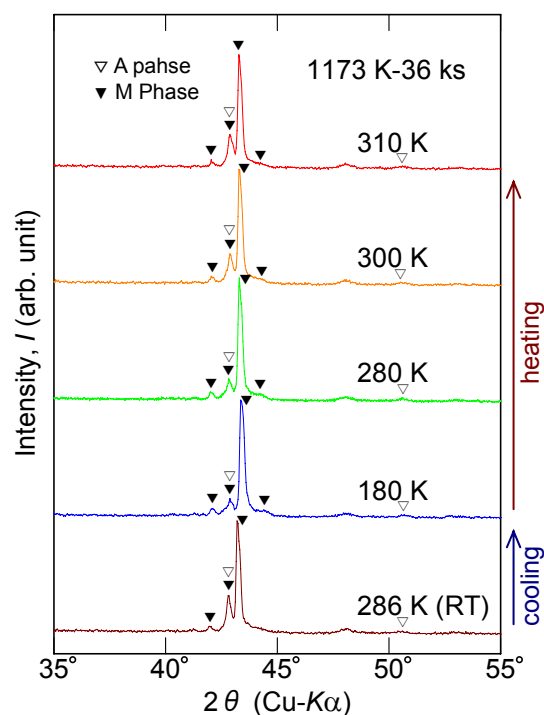


Fig. 4 Change in the XRD profiles of Ni-Co-Mn-Sn films ($W_{\text{RF}} = 50$ W) annealed at 1173 K for 36 ks during cooling and heating.

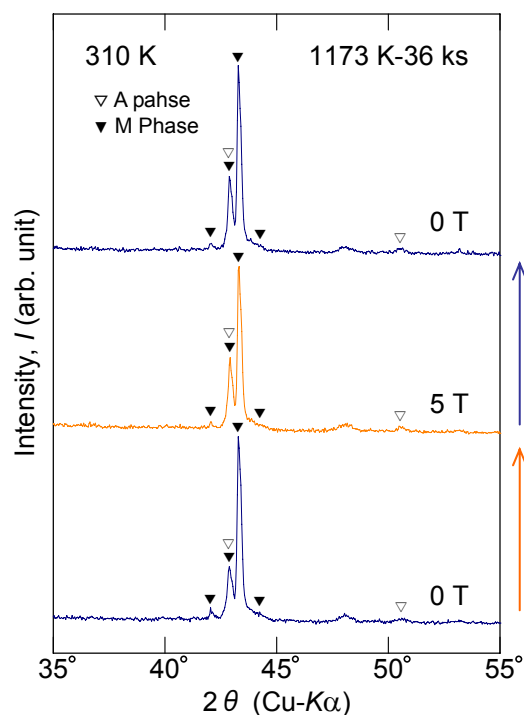


Fig. 5 Effect of magnetic field in the XRD profiles at 310 K on heating process for the Ni-Co-Mn-Sn films ($W_{\text{RF}} = 50$ W) annealed at 1173 K for 36 ks.

180 K まで一旦冷却した後、マルテンサイト逆変態温度近傍の 310 K に保持して、0 ~ 5 T の範囲で磁場を印加して行った。磁場印加に伴い 42° および 43.5° 付近に現れる M 相からの回折ピーク強度は減少し、 43° 付近

に現れる Heusler 構造を有する A 相からの回折ピーク逆変態が誘起されていることが直接的に確認された。一方、磁場を除去した場合には XRD 図形に変化が見られなかった。

本合金スパッタ膜ではマルテンサイト変態の温度ヒステリシスが 40 K 程度と大きく、その開始・終了の温度幅も 40 K 程度ある。そこで、磁場印加に伴いマルテンサイト変態を十分に起こさせるには、大きな温度変化に相当する磁場の変化が必要であるといえる。

4. まとめ

磁気変態とマルテンサイト変態を同時に起こす Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) 系強磁性形状記憶合金に注目し、スパッタ法により本系合金膜を作製し、その組成、構造、磁気特性および磁気構造相変態について調査し、以下の知見を得た。

- (1) Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) 系合金スパッタ膜の組成はスパッタ電力を変化させることにより制御できることがわかった。
- (2) 成膜したままの Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) 系合金スパッタ膜は、スパッタ電力によらず結晶質構造を示す回折ピークが見られなかった。Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜では、973 K 以上の熱処理で Heusler 構造を有する結晶質となり、1073 K 以上では (M+A) 2 相共存状態となった。また、Ni-Mn-In 合金スパッタ膜では、873 K 以上の熱処理では (M+A) 2 相共存状態となった。
- (3) 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施された Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$) のマルテンサイト変態温度 (M_s) は 265 K であり、キュリー温度 ($T_c = 375 \text{ K}$) 以下となった。また、4 T の磁場印加に伴い M_s 温度は 10 K 程度低下し、A 相が安定化された。
- (4) 基板から剥離した Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$) に 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施した試料は、180 ~ 310 K の温度範囲で (M+A) 2 相共存状態であった。
- (5) 基板から剥離した Ni-Co-Mn-Sn 合金スパッタ膜 ($W_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$) を 1173 K で 36 ks 間の熱処理を施したのに対して強磁場中 X 線回折を行った結果、磁場印加に伴いマルテンサイト逆変態が誘起されることが直接的に確認された。

5. 今後の予定

実用的な低磁場で磁場誘起マルテンサイト変態を示す強磁性形状記憶合金膜を開発するために、磁気変態とマルテンサイト変態を同時に起こす Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) 系強磁性形状記憶合金の組成幅、熱処理条件を最適化した上で、磁性、相変態および結晶構造の関係について実験的および理論的に解明する。また、磁場誘起マルテンサイト変態が期待されるマルテンサイト逆変態開始温度近傍に保持して、5 T までの強磁場下での形状記憶効果を評価する。これらの結果を基に、実用的な 1 T 以下の低磁場で動作する高速応答型の磁場駆動アクチュエータデバイス材料としての可能性を検討する。

謝辞

本研究遂行するにあたりご指導とご助言を賜りました東北大学多元物質科学研究所の貝沼亮介教授に深く感謝申し上げるとともに、研究に協力いただいた貝沼研究室の梅津理恵助教、長迫実氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] A. V. Vasil'ev *et al.*: Phys. Uspekhi **46** (2003) 559.
- [2] A. Sozinov *et al.*: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1746.
- [3] S. Isokawa *et al.*: Mater. Trans. **42** (2001) 1886.
- [4] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Trans. **44** (2003) 2513.
- [5] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Sci. Eng. A **378** (2004) 377.
- [6] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Trans. **47** (2006) 625.
- [7] K. Oikawa *et al.*: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3290.
- [8] K. Oikawa *et al.*: Mater. Trans. **42** (2001) 2472.
- [9] F. Gejima *et al.*: Metall. Mater. Trans. A **30** (1999) 2721.
- [10] K. Oikawa *et al.*: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 5201.
- [11] K. Oikawa *et al.*: Mater. Trans. **45** (2004) 2780.
- [12] Y. Sutou *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4358.
- [13] K. Oikawa *et al.*: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 122507.
- [14] R. Kainuma *et al.*: Nature **493** (2006) 957.
- [15] R. Kainuma *et al.*: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 192513.
- [16] 大塚 誠 他: 東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター平成 18 年度年次報告 (2006) 93.